

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2000297365  
PUBLICATION DATE : 24-10-00

APPLICATION DATE : 14-04-99  
APPLICATION NUMBER : 11106118

APPLICANT : TOHOKU TOKUSHUKO KK;

INVENTOR : OIKAWA HIROKATSU;

INT.CL. : C23C 14/34 C22C 14/00 C22C 21/00

TITLE : AITi SERIES ALLOY SPUTTERING TARGET, WEAR RESISTANT AITi SERIES ALLOY  
HARD FILM AND FORMATION OF THE FILM

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To improve the hardness, oxidation resistance, adhesion with a base material or the like of a film formed on a cutting tool, a sliding member, a metal working tool or the like, to provide it with balanced characteristics, to execute stable film formation and to improve the service lives of the tools by allowing a sputtering target to have a specified compsn.

SOLUTION: This AITi series alloy sputtering target is the one having a compsn. of  $Al_xTi_{1-x-y-z}M_yR_z$  (where M denotes one or more kinds of elements selected from W and Mo, R denotes one or more kinds of rare earth elements selected from Y, Ce, La, misch metals or the like, and  $0.05 \leq x \leq 0.7$ ,  $0.02 \leq y \leq 0.25$ , and  $0.0005 \leq z \leq 0.05$  are satisfied), the M moreover contains one or more kinds of elements selected from Si and Cr. The sputtering target can be produced by a melting method such as vacuum arc melting and plasma melting, and there is the need of melting in a vacuum or in an inert atmosphere. Moreover, it may also be produced by powder metallurgy in such a manner that Ti, Si and Al powders of prescribed particle sizes are mixed in prescribed ratio.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-297365

(43)Date of publication of application : 24.10.2000

(51)Int.Cl.

C23C 14/34

C22C 14/00

C22C 21/00

(21)Application number : 11-106118

(71)Applicant : AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOL  
TOHOKU TOKUSHUKO KK

(22)Date of filing : 14.04.1999

(72)Inventor : ABE TOSHIHIKO  
HASHIMOTO HITOSHI  
BOKU YOUKO  
SAITO YOSHINOBU  
TAKEDA HIROMASA  
OIKAWA HIROKATSU**(54) AlTi SERIES ALLOY SPUTTERING TARGET, WEAR RESISTANT AlTi SERIES ALLOY HARD FILM AND FORMATION OF THE FILM****(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To improve the hardness, oxidation resistance, adhesion with a base material or the like of a film formed on a cutting tool, a sliding member, a metal working tool or the like, to provide it with balanced characteristics, to execute stable film formation and to improve the service lives of the tools by allowing a sputtering target to have a specified compsn.

**SOLUTION:** This AlTi series alloy sputtering target is the one having a compsn. of  $\text{Al}_x\text{Ti}_y\text{M}_z$  (where M denotes one or more kinds of elements selected from W and Mo, R denotes one or more kinds of rare earth elements selected from Y, Ce, La, misch metals or the like, and  $0.05 \leq x \leq 0.7$ ,  $0.02 \leq y \leq 0.25$ , and  $0.0005 \leq z \leq 0.05$  are satisfied), the target moreover contains one or more kinds of elements selected from Si and Ge. The sputtering target can be produced by a melting method such as vacuum arc melting and plasma melting, and there is the need of melting in a vacuum or in an inert atmosphere. Moreover, it may also be produced by powder metallurgy in such a manner that Ti, Si and Al powders of prescribed particle sizes are mixed in prescribed ratio.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

14.04.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3084402

[Date of registration]

07.07.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the formation method of the suitable AlTi system alloy sputtering target for the wear-resistant coat formation applied to fabricating-operation implements, such as slide member, such as cutting tools, such as cutting, punching, and milling, and a bearing, or metal mold, etc., wear-resistant AlTi system alloy hard anodic oxidation coatings, and this coat.

[0002]

[Description of the Prior Art] Although the titanium nitride (TiN) and charcoal titanium nitride (TiCN) of a high degree of hardness have been conventionally used as wear-resistant hard facing films, such as the above cutting tools, slide member, and a metalworking tool, recently requires the reinforcement of these coats, and development of the wear-resistant hard facing film which raised the property further for the purpose of use cost reductions, such as processing tools, such as cutting. For this reason, the proposal which uses an AlTi alloy film, this carbonization film and a nitride, or a charcoal nitride as a wear-resistant hard facing film as what is replaced with a conventional titanium nitride and a conventional charcoal titanium-nitride film was made. Since these films improved much more rather than the titanium nitride and charcoal titanium-nitride film of the above [ oxidation resistance, abrasion resistance, and adhesion with the equipments (base material) covered further ] in a pyrosphere, although appropriate evaluation was obtained, it was not able to be called that to which oxidation resistance and the property demanded above in respect of abrasion resistance are still satisfied fully.

[0003] Since it was such, recently, the proposal which adds Si 0.1% or less and raises a degree of hardness as a charcoal nitriding AlTi alloy film was made (patent No. 02793773). However, the property used for a cutting tool, slide member, a metalworking tool, etc. is the problem of the life which is decided by comprehensive evaluation of the hardness of a coat, oxidation resistance, adhesion with a base material, etc., and finally demonstrates the property according to the purpose, and is maintained. In view of such a viewpoint, the charcoal nitriding AlTi alloy film which added the 0.1 above-mentioned% or less of Si was not able to be called what can not necessarily be satisfied in respect of a synthetic tool life.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] As mentioned above, let it be a technical problem to equip this invention with the well-balanced property, and to fully raise formation of the stable coat, and the life of the tool in which this coat was formed etc. while it raises the hardness (abrasion resistance) of the coat formed in a cutting tool, slide member, a metalworking tool, etc., oxidation resistance, adhesion with a base material, etc.

[0005]

[Means for Solving the Problem] this invention person acquired knowledge with the above-mentioned solvable trouble by raising the hardness of a coat, and oxidation resistance much more, and maintaining the property of hard abrasion resistance coats, such as a tool, finally, and prolonging a life. It is based on this knowledge. this invention composition of (1) AlTi system alloy sputtering target  $\text{Al}_x\text{Ti}_{1-x-y-z}\text{M}_y\text{R}_z$  (however, the element chosen from Si, Cr, W, and Mo one or more sorts of M) One or more sorts of the element which chose R from rare earth elements, such as Y, Ce, La, and a misch metal  $0.05 \leq x \leq 0.7$ ,  $0.02 \leq y \leq 0.25$ , the AlTi system alloy sputtering target characterized by being  $0.0005 \leq z \leq 0.05$ , (2) one or more sorts of composition ranges y of the element chosen from M, i.e., Si, Cr, W, and Mo The AlTi system alloy sputtering target of the above-mentioned (1) publication characterized by being  $0.1 < y \leq 0.25$ , (3) Composition of hard anodic oxidation coatings  $\text{Al}_x\text{Ti}_{1-x-y-z}\text{M}_y\text{R}_z$  however, one or more sorts of the element which chose M from Si, Cr, W, and Mo and R -- Y -- One or more sorts of the element chosen from rare earth elements, such as Ce, La, and a misch metal  $0.05 \leq x \leq 0.7$ ,  $0.02 \leq y \leq 0.25$ , the wear-resistant AlTi system alloy hard anodic oxidation coatings characterized by being  $0.0005 \leq z \leq 0.05$ , (4) one or more sorts of composition ranges y of the element chosen from M, i.e., Si, Cr, W, and Mo The wear-resistant AlTi system alloy hard anodic oxidation coatings of the above-mentioned (3) publication characterized by being  $0.1 < y \leq 0.25$ , (5) Composition of an AlTi system alloy sputtering target  $\text{Al}_x\text{Ti}_{1-x-y-z}\text{M}_y\text{R}_z$  however, one or more sorts of the element which chose M from Si, Cr, W, and Mo and R -- Y -- One or more sorts of the element chosen from rare earth elements, such as Ce, La, and a misch metal It is characterized by carrying out sputtering of  $0.05 \leq x \leq 0.7$ ,  $0.02 \leq y \leq 0.25$ , and the AlTi system alloy sputtering target that is  $0.0005 \leq z \leq 0.05$  in nitrogen-gas-atmosphere mind. composition of hard anodic oxidation coatings --  $\text{Al}_x\text{Ti}_{1-x-y-z}\text{M}_y\text{R}_z$  (however, M -- Si --) One or more sorts of the element chosen from Cr, W, and Mo and R Y, Ce, La, The formation method of one or more sorts of the element chosen from rare earth elements, such as a misch metal,  $0.05 \leq x \leq 0.7$ ,  $0.02 \leq y \leq 0.25$ , and the

wear-resistant AlTi system alloy hard anodic oxidation coatings that are  $0.0005 \leq z \leq 0.05$  is offered.

[0006]

[Embodiments of the Invention] The AlTi system alloy sputtering target of this invention can be manufactured by the ingoting methods, such as the vacuum arc dissolution, the plasma dissolution, electron beam melting, and the guidance dissolution. It is required to dissolve in a vacuum or inactive on the occasion of these dissolutions, in any case, since mixing of gas, especially oxygen is remarkable and each of above-mentioned aluminum, titanium, and silicon has oxygen's and strong bonding strength. Moreover, processing and a temperature control are carried out and manufactured so that generating or crystal grain of a segregation may not change big and rough in the dissolution and solidification process.

[0007] It can also manufacture with powder-metallurgy processing in addition to what is depended on the above-mentioned ingoting method. When manufacturing with this powder-metallurgy processing, Ti powder of 150 micrometers or less of mean particle diameters, Si powder, these rare earth elements, and aluminum powder are blended with the predetermined ratio used as composition of this invention as raw material powder, respectively, and ball mill mixture of these is carried out, and it dries and considers as mixed powder. A still more detailed atomizing powder can be used as raw material powder.

[0008] The above-mentioned powder for sintering can use TiAl or the end of a TiAlSi (rare earth) alloy powder it alloyed beforehand into the predetermined ratio for example, by the mechanical alloying method. When the detailed and uniform end of mixed powder is used in any case, the density of a sintered compact is high, as a result, a uniform and precise target is obtained, and membrane formation conditions are also stabilized by sputtering, and there is an advantage that the coat of a uniform detailed organization can be formed.

[0009] After putting the above-mentioned preferential grinding powder into a mould and preforming it, hydrostatic-pressure processing between the colds (CIP processing) is carried out. [ whether hotpress processing (H.P. processing) is carried out on further 500-600 degreeC and two or more pressure 700 Kg/cm conditions, and ] Or after carrying out CIP processing, a hot isostatic process (HIP processing) is similarly carried out on 500-600degreeC and two or more pressure 700 Kg/cm conditions, and it considers as the sintered compact of high density (it is desirable that it is 99% or more of relative density). Conditions, such as temperature, such as CIP processing, HP processing, and HIP processing, and a pressure, may set up other conditions in consideration of the density of the sintered compact made into the kind or the purpose of not only the above but a raw material etc. Moreover, it can also consider as a sintered compact by the pulse energization combustion synthesis method which performs pulse energization and performs combustion composition, changing to the above CIP processings, HP processing, HIP processing, etc., filling up the mould made from a graphite with the end of mixed powder, and compressing this between vertical dies (electrode). In this case, if especially the above-mentioned mechanically alloyed powder is used, a precise and uniform sintered compact can be obtained.

[0010] It starts in a target configuration from the ingot obtained by the above-mentioned ingoting method or above-mentioned powder-metallurgy processing, or a sintered compact. composition -  $\text{Al}_x\text{Ti}_{1-x-y-z}\text{M}_y\text{R}_z$  (it Cr(s) however, M - Si -) One or more sorts of the element chosen from W and Mo and R obtain one or more sorts of the element chosen from rare earth elements, such as Y, Ce, La, and a misch metal,  $0.05 \leq x \leq 0.7$ ,  $0.02 \leq y \leq 0.25$ , and the AlTi system alloy target material that is  $0.0005 \leq z \leq 0.05$ . The amount of aluminum in this sputtering target, x [ i.e. ], sets to  $0.05 \leq x \leq 0.7$ . Less than [ of a minimum ] by 0.05, if the oxidation resistance of this film becomes inadequate and a upper limit 0.7 is exceeded, when membranes are formed by sputtering (nitride), since the toughness of this coat will fall and it will become easy to exfoliate from a base material, it considers as the above-mentioned range. Since the adhesion of a coat will fall and become easy to exfoliate if the element chosen from M, i.e., Si, Cr, W, and Mo, becomes insufficient [ less than 0.02 lower limit / oxidation resistance and a degree of hardness ] and exceeds a upper limit 0.25, it considers as the above-mentioned range. In order to raise oxidation resistance more especially, it is desirable to consider as the range of  $0.1 < y \leq 0.25$ . R, i.e., rare earth elements, raises oxidation resistance very effectively by addition of a minute amount. however, since less than 0.0005 lower limit, since rare earth elements will carry out a segregation (concentration) and oxidation resistance will deteriorate on the contrary if there is no effect by addition, and it becomes inadequate in oxidation resistance and a upper limit 0.05 is exceeded, it considers as the above-mentioned range. Further, it joins to back up plates, such as copper, by meanses, such as soldering, and this target inserts this into a spatter chamber, and carries out reactive sputtering under thin mixed-gas atmosphere, such as nitrogen gas and argon gas. By this, the wear-resistant AlTi system alloy hard anodic oxidation coatings which are  $\text{Al}_x\text{Ti}_{1-x-y-z}\text{M}_y\text{R}_z$  (however, one or more sorts of the element which chose M from Si, Cr, W, and Mo, one or more sorts of the element which chose R from rare earth elements, such as Y, Ce, La, and a misch metal,  $0.05 \leq x \leq 0.7$ ,  $0.02 \leq y \leq 0.25$ ,  $0.0005 \leq z \leq 0.05$ ) can be obtained. Although it is good to be referred to as 1-10 micrometers from balance with peel strength as for the thickness of a coat, according to a product, it can also consider as the thickness beyond it. Thus, the obtained hard anodic oxidation coatings have a high degree of hardness, and it excels in oxidation resistance, and has the remarkable feature that adhesion with a base material is good and the life of a tool etc. improves greatly.

[0011]

[Example(s) and Comparative Example(s)] Next, this invention is explained based on an example and the example of comparison. In addition, this example is for a suitable example being shown and making an understanding of this invention easy, and this invention is not restricted by these examples. That is, naturally other modes and examples in the range of the technical thought of this invention are included in this invention.

[0012] (Examples 1-6) It blended with the ratio which shows Ti powder of 150 micrometers or less of mean particle diameters, Si powder of 150 micrometers or less of mean particle diameters, the powder of these various rare earth elements, and aluminum powder of 150 micrometers or less of mean particle diameters in Table 1 (equivalent to examples 1-6), respectively as raw

material powder (although Table 1 shows combination of a nitride, it adjusts so that it may become this rate of combination: mostly), and ball mill mixture of these was carried out, and it dried and considered as Next, after putting this preferential grinding powder into the mould, preforming it and carrying out hydrostatic-pressure processing between the colds (CIP processing), hotpress processing (H.P. processing) was carried out on condition that 500-600degreeC and pressure 750 Kg/cm<sup>2</sup>. Thereby, the sintered compact of 99.8% of relative density was obtained.

[0013] Thus, it started in the target configuration from the obtained sintered compact, it joined to the further copper back up plate by soldering, and considered as the target for sputtering. This target was inserted into the spatter chamber and reactive sputtering was carried out under the thin mixed-gas atmosphere of nitrogen gas and argon gas. The tungsten carbide (WC) used as a cutting tool was used for the base material. Thickness of a coat was set to 5 micrometers. Thus, while MA (microanalyzer) analyzed composition of the formed coat, the cutting examination by the tungsten-carbide cutting tool in which the coat was formed was carried out, and measurement of the hardness of a coat, an oxidation-resistant examination, evaluation of adhesion, and the judgment (cutting examination) of a life were performed. This result is shown in Table 1. In addition, it does not mean that the total quantity exceeds 100 by including the numeric value of the rare earth elements 0.001 (4 figures) in Table 1. that is, other components (aluminum, Ti, Si) are effective -- being within the limit of the numeric value of 3 figures, (absorbed) the total quantities including rare earth elements 0.001 mean 100 The conditions of an oxidation-resistant examination and a cutting examination are as follows.

(Oxidation-resistant test condition)

- temperature: -- 1000 degreeC and time: -- 60 hour and atmosphere: -- the atmosphere (cutting test condition)

- \*\*ed material : SKD61 (HRC52)

- Cutting speed : 30 m/min- Cut deeply and it is :radial. 1mm, shaft orientations It 5mm- Sends and they are :0.05-0.07mm / edge, cutting method:down cutting, and lubrication:dry type. With no blow. [0014]

[Table 1]

	組成	硬質膜硬さ MPa	耐酸化性 TG/mg	密着性	切削寿命 M
実施例 1	(Al <sub>0.45</sub> Ti <sub>0.45</sub> Si <sub>0.05</sub> Y <sub>0.001</sub> ) N	33,000	0.20	◎	75
実施例 2	(Al <sub>0.50</sub> Ti <sub>0.40</sub> W <sub>0.08</sub> Ce <sub>0.001</sub> ) N	32,500	0.15	◎	60
実施例 3	(Al <sub>0.55</sub> Ti <sub>0.45</sub> Cr <sub>0.20</sub> La <sub>0.001</sub> ) N	34,500	0.22	◎	65
実施例 4	(Al <sub>0.50</sub> Ti <sub>0.50</sub> Si <sub>0.00</sub> Y <sub>0.001</sub> ) N	30,600	0.13	◎	82
実施例 5	(Al <sub>0.55</sub> Ti <sub>0.25</sub> Mo <sub>0.10</sub> Y <sub>0.001</sub> ) N	31,700	0.08	◎	63
実施例 6	(Al <sub>0.55</sub> Ti <sub>0.5</sub> Si <sub>0.05</sub> Y <sub>0.001</sub> ) N	32,000	0.07	◎	88
比較例 1	(Al <sub>0.30</sub> Ti <sub>0.70</sub> ) N	28,000	2.20	◎	0.5
比較例 2	(Al <sub>0.10</sub> Ti <sub>0.10</sub> Cr <sub>0.20</sub> )N	10,000	3.12	○	0.8
比較例 3	(Al <sub>0.50</sub> Ti <sub>0.25</sub> Si <sub>0.05</sub> Y <sub>0.10</sub> ) N	33,000	10.0	×	0.7

[0015] The hardness (HmuV) of the hard film of examples 1-6 reached 30,600-34,500MPa, it had good hardness, and each adhesion was also good so that clearly from Table 1. Moreover, according to the oxidation-resistant examination, the range of TG/mg is 0.07 to 0.22, and it turns out that it excels in corrosion resistance extremely. As synthetic evaluation, the cutting life amounted to 60-88M, and the very good result was obtained.

[0016] (Examples 1-3 of comparison) On the above-mentioned example and these conditions, the target of the composition shown in Table 1 was produced, the 5-micrometer coat was formed in the tungsten-carbide cutting tool, and measurement of the hardness of the component analysis by the microanalyzer of composition of a coat and a coat, an oxidation-resistant examination, evaluation of adhesion, and the judgment (cutting examination) of a life were performed on these conditions. This result is shown in Table 1 as contrasted with an example. Although the hardness (H<sub>mu</sub>V) of a hard film is 26,000MPa(s), and has to some extent good hardness and the example 1 of comparison of adhesion is good, it is set to 2:20 and TG/mg by oxidation-resistant examination has very bad corrosion resistance. Moreover, as synthetic evaluation, a cutting life is 0.5M and brought a very bad result. Although adhesion was a little good about the example 2 of comparison, 2.12 and a cutting life are 0.8M and TG/mg according [ the hardness (H<sub>mu</sub>V) of a hard film ] to 10,000MPa(s) and an oxidation-resistant examination brought a result with very bad all. Although the example 3 of comparison adds rare earth in order to make the hardness of a hard film increase, for a low reason, the amount of Si is inferior to adhesion in it, and it is remarkably bad at 10.0. [ of TG/mg by oxidation-resistant examination ] And a cutting life is 0.7M and brought a very bad result.

[0017]

[Effect of the Invention] this invention to the coat which consists of an AlTiN system alloy As mentioned above, Si, Cr, W, By making one or more sorts of the element which was made to carry out content of the one or more sorts of the element chosen from Mo 0.02 to 0.25% (considering as a total amount), and was chosen from rare earth elements, such as Y, Ce, La, and a misch metal, contain 0.05 to 0.7% Adhesion with a base material etc. can be made good, especially the hardness of a coat and oxidation resistance can be raised sharply, and the coat equipped with the well-balanced property can be formed. Although this invention offers the formation method of the sputtering target which can be used for formation of this coat, and wear-resistant AlTi system alloy hard anodic oxidation coatings as above-mentioned, it has the outstanding effect that the life of a cutting tool, slide member, a metalworking tool, etc. can be prolonged greatly, by this.

---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 1)

(11)特許番号

特許第3084402号

(P3084402)

(45)発行日 平成12年9月4日(2000.9.4)

(24)登録日 平成12年7月7日(2000.7.7)

(51)Int.Cl.

識別記号

F I

C 2 3 C 14/34

C 2 3 C 14/34

A

C 2 2 C 14/00

C 2 2 C 14/00

Z

21/00

21/00

N

C 2 3 C 14/06

C 2 3 C 14/06

L

請求項の数5(全 5 頁)

(21)出願番号

特願平11-106118

(22)出願日

平成11年4月14日(1999.4.14)

審査請求日

平成11年4月14日(1999.4.14)

(73)特許権者 000001144

工業技術院長

東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

(74)上記1名の復代理人 100093296

弁理士 小越 勇 (外1名)

(73)特許権者 000222048

東北特殊鋼株式会社

宮城県栗田郡村田町大字村田字西ヶ丘23

(74)上記1名の代理人 100093296

弁理士 小越 勇

(72)発明者

阿部 利彦

宮城県仙台市宮城野区苦竹4丁目2番1号 東北工業技術研究所内

(72)発明者

橋本 等

宮城県仙台市宮城野区苦竹4丁目2番1号 東北工業技術研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 A l T i系合金スパッタリングターゲット及び耐摩耗性A l T i系合金硬質皮膜並びに同皮膜の形成方法

1

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】 A l T i系合金スパッタリングターゲットの組成が、 $A l_x T i_{1-x-y-z} M_y R_z$  (但し、MはW又はMoから選択した元素の1種以上、RはY、Ce、La、ミッシュメタル等の希土類元素から選択した元素の1種以上、 $0.05 \leq x \leq 0.7$ 、 $0.02 \leq y \leq 0.25$ 、 $0.0005 \leq z \leq 0.05$ )であることを特徴とするA l T i系合金スパッタリングターゲット。

【請求項2】 上記Mがさらに、Si又はCrから選択した元素の1種以上を含有することを特徴とする請求項1記載のA l T i系合金スパッタリングターゲット。

【請求項3】 硬質皮膜の組成が、 $A l_x T i_{1-x-y-z} M_y R_z$  (但し、MはW又はMoから選択した元素の1種以上、RはY、Ce、La、ミッシュ

2

メタル等の希土類元素から選択した元素の1種以上、 $0.05 \leq x \leq 0.7$ 、 $0.02 \leq y \leq 0.25$ 、 $0.0005 \leq z \leq 0.05$ )であることを特徴とする耐摩耗性A l T i系合金硬質皮膜。

【請求項4】 上記Mがさらに、Si又はCrから選択した元素の1種以上を含有することを特徴とする請求項3記載の耐摩耗性A l T i系合金硬質皮膜。

【請求項5】 A l T i系合金スパッタリングターゲットの組成が、 $A l_x T i_{1-x-y-z} M_y R_z$  (但し、MはW又はMoから選択した元素の1種以上、又はW若しくはMoから選択した元素の1種以上及びSi若しくはCrから選択した元素の1種以上、RはY、Ce、La、ミッシュメタル等の希土類元素から選択した元素の1種以上、 $0.05 \leq x \leq 0.7$ 、 $0.02 \leq y \leq 0.25$ 、 $0.0005 \leq z \leq 0.05$ )であるA l

3

Ti系合金スパッタリングターゲットを窒素雰囲気中でスパッタリングすることを特徴とする、硬質皮膜の組成が $Al_x Ti_{1-x-y-z} M_y R_z$  (但し、MはW又はMoから選択した元素の1種以上、又はW若しくはMoから選択した元素の1種以上及びSi若しくはCrから選択した元素の1種以上、RはY、Ce、La、ミッシュメタル等の希土類元素から選択した元素の1種以上、 $0.05 \leq x \leq 0.7$ 、 $0.02 \leq y \leq 0.25$ 、 $0.0005 \leq z \leq 0.05$ )の窒化物である耐摩耗性AlTi系合金硬質皮膜の形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、切削、穿孔、フライス加工等の切削工具、軸受け等の摺動部材、あるいは金型等の成形加工工具等に適用される耐摩耗性皮膜形成に好適なAlTi系合金スパッタリングターゲット及び耐摩耗性AlTi系合金硬質皮膜並びに同皮膜の形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、上記のような切削工具、摺動部材、金属加工工具等の耐摩耗性表面硬化膜として、高硬度の窒化チタン(TiN)や炭窒化チタン(TiCN)が使用されてきたが、最近では切削等の加工工具等の使用コスト低減を目的としてこれらの皮膜の長寿命化及びさらに特性を向上させた耐摩耗性表面硬化膜の開発が要求されている。このため、従来の窒化チタンや炭窒化チタン膜に替わるものとしてAlTi合金膜又はこの炭化膜、窒化膜、あるいは炭窒化膜を耐摩耗性表面硬化膜として使用する提案がなされた。これらの膜は高温域における耐酸化性、耐摩耗性、さらには被覆される機材(母材)との密着性が上記の窒化チタンや炭窒化チタン膜よりも一段と向上したので、それなりの評価を得たが、耐酸化性や耐摩耗性の点で上記に要求される特性をまだ十分に満足させるものとは言えなかった。

【0003】このようなことから、最近では炭窒化AlTi合金膜として、Siを0.1%以下添加して硬度を高める提案がなされた(特許第02793773号)。しかし、切削工具、摺動部材、金属加工工具等に使用される特性は、皮膜の硬さ、耐酸化性、母材との密着性等の総合評価で決まるもので、最終的にはその目的に応じた特性を発揮し、かつ持続する寿命の問題である。このような観点からみて、上記0.1%以下のSiを添加した炭窒化AlTi合金膜は、総合的な工具寿命の点でかならずしも満足できるものとは言えなかった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】以上から、本発明は切削工具、摺動部材、金属加工工具等に形成する皮膜の硬さ(耐摩耗性)、耐酸化性、母材との密着性等を向上させるとともに、バランスの取れた特性を備え、安定した皮膜の形成と該皮膜を形成した工具等の寿命を十分に向

4

上させることを課題とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者は、皮膜の硬さ及び耐酸化性を一段と向上させ、最終的に工具等の硬質耐摩耗性皮膜の特性を維持しかつ寿命を延ばすことにより、上記問題点を解決できることの知見を得た。この知見に基づき、本発明は(1)AlTi系合金スパッタリングターゲットの組成が、 $Al_x Ti_{1-x-y-z} M_y R_z$  (但し、MはW又はMoから選択した元素の1種以上、RはY、Ce、La、ミッシュメタル等の希土類元素から選択した元素の1種以上、 $0.05 \leq x \leq 0.7$ 、 $0.02 \leq y \leq 0.25$ 、 $0.0005 \leq z \leq 0.05$ )であることを特徴とするAlTi系合金スパッタリングターゲット、(2)上記Mがさらに、Si又はCrから選択した元素の1種以上を含有することを特徴とする上記(1)記載のAlTi系合金スパッタリングターゲット、(3)硬質皮膜の組成が、 $Al_x Ti_{1-x-y-z} M_y R_z$  (但し、W又はMoから選択した元素の1種以上、RはY、Ce、La、ミッシュメタル等の希土類元素から選択した元素の1種以上、 $0.05 \leq x \leq 0.7$ 、 $0.02 \leq y \leq 0.25$ 、 $0.0005 \leq z \leq 0.05$ )であることを特徴とする耐摩耗性AlTi系合金硬質皮膜、(4)上記Mがさらに、Si又はCrから選択した元素の1種以上を含有することを特徴とする上記(3)記載の耐摩耗性AlTi系合金硬質皮膜、(5)AlTi系合金スパッタリングターゲットの組成が、 $Al_x Ti_{1-x-y-z} M_y R_z$  (但し、MはW又はMoから選択した元素の1種以上、又はW若しくはMoから選択した元素の1種以上及びSi若しくはCrから選択した元素の1種以上、RはY、Ce、La、ミッシュメタル等の希土類元素から選択した元素の1種以上、 $0.05 \leq x \leq 0.7$ 、 $0.02 \leq y \leq 0.25$ 、 $0.0005 \leq z \leq 0.05$ )であるAlTi系合金スパッタリングターゲットを窒素雰囲気中でスパッタリングすることを特徴とする、硬質皮膜の組成が、 $Al_x Ti_{1-x-y-z} M_y R_z$  (但し、MはW又はMoから選択した元素の1種以上、又はW若しくはMoから選択した元素の1種以上及びSi若しくはCrから選択した元素の1種以上、RはY、Ce、La、ミッシュメタル等の希土類元素から選択した元素の1種以上、 $0.05 \leq x \leq 0.7$ 、 $0.02 \leq y \leq 0.25$ 、 $0.0005 \leq z \leq 0.05$ )の窒化物である耐摩耗性AlTi系合金硬質皮膜の形成方法、を提供するものである。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明のAlTi系合金スパッタリングターゲットは、真空アーク溶解、プラズマ溶解、電子ビーム溶解、誘導溶解等の溶製法によって製造できる。これらの溶解に際してはガス、特に酸素の混入が著しく、また上記アルミニウム、チタン、シリコンはいず



れも酸素との結合力が強いので、いずれの場合にも真空中又は不活性中で溶解することが必要である。また、溶解、凝固過程において偏析の発生や結晶粒が粗大化しないように、加工及び温度コントロールを実施して製造する。

【0007】上記溶製法によるもの以外に粉末冶金法によって製造することもできる。この粉末冶金法によって製造する場合、例えば、原料粉末としてそれぞれ平均粒径 $150\mu\text{m}$ 以下のTi粉末、Si粉末、同希土類元素、Al粉末を本発明の組成となる所定の比率に配合し、これらをボールミル混合し、乾燥して混合粉とする。原料粉としては、さらに微細なアトマイズ粉を使用することができる。

【0008】上記焼結用粉末は例えばメカニカルアロイング法により所定の比率に予め合金化したTiAl又はTiAlSi（希土類）合金粉末を用いることができる。いずれの場合にも、微細かつ均一な混合粉末を使用した場合には焼結体の密度が高く、その結果均一かつ緻密なターゲットが得られ、またスパッタリングにより成膜条件も安定し、均一微細な組織の皮膜が形成できると

いう利点がある。

【0009】上記混合粉砕粉をモールドに入れ予備成形した後、例えば冷間静水圧処理（CIP処理）し、さらに $500\sim 600^\circ\text{C}$ 、圧力 $700\text{Kg f/cm}^2$ 以上の条件でホットプレス処理（HP処理）するか、又はCIP処理した後、同様に $500\sim 600^\circ\text{C}$ 、圧力 $700\text{Kg f/cm}^2$ 以上の条件で熱間静水圧処理（HIP処理）して高密度（相対密度99%以上であることが望ましい）の焼結体とする。CIP処理、HP処理、HIP処理等の温度、圧力等の条件は上記に限らず、原料の種類又は目的とする焼結体の密度等を考慮して他の条件を設定してもよい。また、上記のようなCIP処理、HP処理、HIP処理等に替えて、黒鉛製のモールドに混合粉末を充填し、これを上下ダイ（電極）間で圧縮しながらパルス通電を行い燃焼合成を行う、パルス通電燃焼合成法により焼結体とすることもできる。この場合、特に上記メカニカルアロイ粉を使用すると緻密かつ均一な焼結体を得ることができる。

【0010】上記の溶製法又は粉末冶金法によって得られたインゴット又は焼結体からターゲット形状に切り出し、組成が $\text{Al}_x\text{Ti}_{1-x-y-z}\text{M}_y\text{R}_z$ （但し、MはW又はMoから選択した元素の1種以上、又はW若しくはMoから選択した元素の1種以上及びSi若しくはCrから選択した元素の1種以上、RはY、Ce、La、ミッシュメタル等の希土類元素から選択した元素の1種以上、 $0.05\leq x\leq 0.7$ 、 $0.02\leq y\leq 0.25$ 、 $0.0005\leq z\leq 0.05$ ）であるAlTi系合金ターゲット材を得る。該スパッタリングターゲットにおけるAlの量、すなわちxは $0.05\leq x\leq 0.7$ とする。下限の0.05未満ではスパッタリングにより

成膜（窒化膜）した場合に、該膜の耐酸化性が不十分となり、又上限値0.7を超えると、該皮膜の靱性が低下し母材から剥離し易くなるので上記範囲とする。MすなわちW又はMoから選択した元素の1種以上、又はW若しくはMoから選択した元素の1種以上及びSi若しくはCrから選択した元素の1種以上の下限値0.02未満では耐酸化性と硬度が不十分となり、上限値0.25を超えると皮膜の密着性が低下し剥離し易くなるので、上記の範囲とする。特に、耐酸化性をより向上させるためには $0.1 < y \leq 0.25$ の範囲とするのが望ましい。Rすなわち希土類元素は、微量の添加で極めて効果的に耐酸化性を向上させる。しかし、下限値0.0005未満では添加による効果がなく耐酸化性不十分となり、また上限値0.05を超えると希土類元素が偏析（濃縮）し、かえって耐酸化性が劣化するので上記範囲とする。このターゲットはさらに、銅製のバックングプレートにろう付け等の手段により接合し、これをスパッタチャンバ内に挿入し、窒素ガスとアルゴンガス等の希薄混合ガス雰囲気下において、反応性スパッタリングを実施する。これによって、 $\text{Al}_x\text{Ti}_{1-x-y-z}\text{M}_y\text{R}_z$ （但し、MはW又はMoから選択した元素の1種以上、又はW若しくはMoから選択した元素の1種以上及びSi若しくはCrから選択した元素の1種以上、RはY、Ce、La、ミッシュメタル等の希土類元素から選択した元素の1種以上、 $0.05\leq x\leq 0.7$ 、 $0.02\leq y\leq 0.25$ 、 $0.0005\leq z\leq 0.05$ ）である耐摩耗性AlTi系合金硬質皮膜を得ることができる。皮膜の厚みは剥離強度との兼ね合いから $1\sim 10\mu\text{m}$ とするのが良いが、製品に応じてそれ以上の膜厚とすることもできる。このようにして得た硬質皮膜は硬度が高く、耐酸化性に優れ、母材との密着性が良好で、工具等の寿命が大きく向上するという著しい特徴を有している。

【0011】

【実施例および比較例】次に、本発明を実施例および比較例に基づいて説明する。なお、本実施例は好適な例を示し、かつ本発明の理解を容易にするためのものであり、これらの例によって本発明が制限されるものではない。すなわち、本発明の技術思想の範囲における他の態様および例は、当然本発明に含まれるものである。

【0012】（実施例1及び2）

原料粉末として平均粒径 $150\mu\text{m}$ 以下のTi粉末、平均粒径 $150\mu\text{m}$ 以下の元素Mの粉末、同各種希土類元素の粉末、平均粒径 $150\mu\text{m}$ 以下のAl粉末を、それぞれ表1（実施例1～6に相当）に示す比率に配合し（表1では窒化物の配合を示すが、ほぼこの配合率となるように調整する）、これらをボールミル混合し、乾燥して混合粉とした。次に、この混合粉砕粉をモールドに入れ予備成形した後、冷間静水圧処理（CIP処理）した後、 $500\sim 600^\circ\text{C}$ 、圧力 $750\text{Kg f/cm}^2$

の条件でホットプレス処理（HP処理）した。これにより相対密度99.8%の焼結体を得られた。

【0013】このようにして得た焼結体からターゲット形状に切り出し、さらに銅製のバックングプレートにろう付けにより接合してスパッタリング用ターゲットとした。このターゲットをスパッタチャンバ内に挿入し、窒素ガスとアルゴンガスの希薄混合ガス雰囲気下において、反応性スパッタリングを実施した。母材には切削工具として使用されるタングステンカーバイド（WC）を用いた。皮膜の厚みは5 $\mu$ mとした。このようにして形成した皮膜の組成をMA（マイクロアナライザー）により分析すると共に、皮膜を形成したタングステンカーバイド切削工具による切削試験を実施し、皮膜の硬さの測定、耐酸化性試験、密着性の評価、及び寿命の判定（切削試験）を行った。この結果を表1に示す。なお、表1における希土類元素0.001（4桁）の数値が含まれることによって、合計量が100を超えることを意味し\*

\*ない。すなわち、他成分（Al、Ti、Si）の有効3桁の数値の枠内にあり（に吸収され）、希土類元素0.001を含めて合計量は100を意味する。耐酸化性試験及び切削試験の条件は次の通りである。

（耐酸化性試験条件）

・温度：1000 $^{\circ}$ C

・時間：60時間

・雰囲気：大気

（切削試験条件）

・被削材：SKD61（HRC52）

・切削速度：30m/min

・切り込み：半径方向 1mm、軸方向 5mm

・送り：0.05～0.07mm/刃

・切削方式：ダウンカット

・潤滑：乾式 フローなし

【0014】

【表1】

	組成	硬質膜硬さ MPa	耐酸化性 TG/mg	密着性	切削寿命 M
実施例1	(Al <sub>0.99</sub> Ti <sub>0.01</sub> W <sub>0.99</sub> Ce <sub>0.01</sub> ) N	32,500	0.15	◎	60
実施例2	(Al <sub>0.99</sub> Ti <sub>0.01</sub> Mo <sub>0.99</sub> Y <sub>0.01</sub> ) N	31,700	0.08	◎	63
比較例1	(Al <sub>0.99</sub> Ti <sub>0.01</sub> ) N	26,000	2.20	◎	0.5
比較例2	(Al <sub>0.99</sub> Ti <sub>0.01</sub> Cr <sub>0.99</sub> )N	10,000	2.12	○	0.8
比較例3	(Al <sub>0.99</sub> Ti <sub>0.01</sub> Si <sub>0.99</sub> Y <sub>0.01</sub> ) N	33,000	10.0	×	0.7

【0015】表1から明らかなように、実施例1及び2の硬質膜の硬さ（HV）は、32,500及び31,700MPaに達し、良好な硬さを有しており、密着性もいずれも良好であった。また、耐酸化性試験による

※と、TG/mgはそれぞれ0.15及び0.08であり耐食性に極めて優れていることが分かる。総合的な評価として、切削寿命は60M及び63Mに達し、極めて良好な結果が得られた。

※50

## 【0016】(比較例1~3)

上記実施例と同条件で、表1に示す組成のターゲットを作製し、タングステンカーバイド切削工具に5 $\mu$ mの皮膜を形成し、同条件で皮膜の組成のマイクロアナライザーによる組成分析、皮膜の硬さの測定、耐酸化性試験、密着性の評価、及び寿命の判定(切削試験)を行った。この結果を実施例と対比して表1に示す。比較例1は硬質膜の硬さ(H $\mu$ V)が26,000MPaで、ある程度良好な硬さを有し、密着性も良好であるが、耐酸化性試験によるTG/mgは2.20となり耐食性が極めて悪い。また総合的な評価として、切削寿命は0.5Mであり極めて悪い結果となった。比較例2については密着性がやや良いが、硬質膜の硬さ(H $\mu$ V)は10,000MPa、耐酸化性試験によるTG/mgは2.12、切削寿命は0.8Mであり、いずれも極めて悪い結果となった。比較例3は、硬質膜の硬さを増加させるために希土類を添加したものであるが、Si量が低いため密着性に劣り、耐酸化性試験によるTG/mgは10.0で著しく悪い。そして切削寿命は0.7Mであり極めて悪い結果となった。

## 【0017】

【発明の効果】以上、本発明はAlTiN系合金からなる皮膜に、W又はMoから選択した元素の1種以上、又はW若しくはMoから選択した元素の1種以上及びSi若しくはCrから選択した元素の1種以上を0.02~

0.25%(トータル量として)含有させ、またY、Ce、La、ミッシュメタル等の希土類元素から選択した元素の1種以上を0.05~0.7%含有させることにより、母材との密着性等を良好にし、特に皮膜の硬さ及び耐酸化性を大幅に向上させて、バランスの取れた特性を備えた皮膜を形成することができる。本発明は上記の通り、この皮膜の形成に使用することのできるスパッタリングターゲット及び耐摩耗性AlTi系合金硬質皮膜の形成方法を提供するものであるが、これによって、切削工具、摺動部材、金属加工工具等の寿命を大きく延ばすことができるという優れた効果を有する。

## 【要約】

【課題】 切削工具、摺動部材、金属加工工具等に形成する皮膜の硬さ(耐摩耗性)、耐酸化性、母材との密着性等を向上させるとともに、バランスの取れた特性を備え、安定した皮膜の形成と該皮膜を形成した工具等の寿命を向上させる。

【解決手段】  $Al_xTi_{1-x-y-z}M_yR_z$  (但し、MはSi、Cr、W、Moから選択した元素の1種以上、RはY、Ce、La、ミッシュメタル等の希土類元素から選択した元素の1種以上、 $0.05 \leq x \leq 0.7$ 、 $0.02 \leq y \leq 0.25$ 、 $0.0005 \leq z \leq 0.05$ )であるAlTi系合金スパッタリングターゲット及び同組成からなる耐摩耗性AlTi系合金硬質皮膜。

## フロントページの続き

(72)発明者 朴 容浩  
宮城県仙台市宮城野区苦竹4丁目2番1号 東北工業技術研究所内  
(72)発明者 齋藤 吉信  
宮城県柴田郡村田町大字村田字西ケ丘23 東北特殊鋼株式会社内  
(72)発明者 武田 裕正  
宮城県柴田郡村田町大字村田字西ケ丘23 東北特殊鋼株式会社内

(72)発明者 及川 広勝  
宮城県柴田郡村田町大字村田字西ケ丘23 東北特殊鋼株式会社内

審査官 瀬良 聡機

(56)参考文献 特開 平8-120445(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.7, DB名)

C23C 14/00 - 14/58

C22C 14/00

C22C 21/00